PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-168076

(43)Date of publication of application: 22.06.2001

(51)Int.CI.

HOIL 21/304 HOIL 21/3065 HOIL 21/316

(71)Applicant: TOSHIBA CORP (21)Application number: 2000-292884

26.09.2000

(72)Inventor: NAKASAKI YASUSHI

(30)Priority

(22)Date of filing:

Priority country: JP Priority number: 11276260 Priority date: 29.09.1999

(54) METHOD FOR TREATING SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED. To provide a method for treating surface with a low environmental

SOLUTION: The method for treating surface comprises steps for generating a cluster of first generates through growth of the cluster, and treating the surface of an object in gas phase and second molecules bonded through intermolecular force in gas phase, bringing the first molecules in the cluster into a state of higher reactivity utilizing at least a part of energy using a cluster containing first molecules brought into a state of higher reactivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or

[Date of final disposal for application] application converted registration]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

Date of requesting appeal against examiner's of rejection]

[Date of extinction of right]

decision of rejection]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

特開2001-168076 (11)特許出顧公開番号

(P2001-168076A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22) 7-7-7-(被執) 645Z H01L 21/304

645

H01L 21/304

(51) Int.Cl.7

21/316

審査請求 未請求 請求項の数12 〇L (全 22 頁)

4 Z

21/302

株式会社東芝 (71) 出國人 000003078 (72) 発明者 侍國2000-29284(P2000-292884) 平成12年9月26日(2000.9.26) 平成11年9月28日(1999.9.29) **特閣平11-276260** 日本(JP) (31)優先権主張番号 (33)優先權主張因 (32)優先日 -(21) 田野路中 (22) 出版日

中來川県街液市壁子区ケが田町8 毎地 株 种奈川県川崎市幸区堀川町72番地 式会社東芝樹浜事業所内 100081732 (74) 代理人

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理方法

(57) [契約]

【課題】 原境負債が小さな表面処理方法を提供するこ

【解決手段】 本発明の装面処理方法は、第1の分子と 第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスクを 気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じたエネ れる道部第1の分子を反応性のより高い状態とし、道語 反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラス タを用いて破処理体の表面を気削で処理する工程を共備 ルギーの少なくとも一部を利用して道能クラスタに合ま することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

「請求項1] 第1の分子と第2の分子とが分子間力に より結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラス 部を利用して預記クラスタに含まれる前記第1の分子を 反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態 とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の 表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする タの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一

【器求項2】 前記第1の分子と前記第2の分子とは異 なることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

表而処理方法。

れる前記第1の分子を反応性のより高い状態とするため 【請求項3】 前記第2の分子は、前記クラスタに含ま の勉媒として作用することを特徴とする請求項1記載の

9、高記第2の分子は水分子であることを特徴とする語 【請求項4】 前記第1の分子は過酸化水素分子であ **米項1記載の装面処理方法。**

[0002]

【請求項5】 前記反応性のより高い状態とされた第1 の分子はオキシウォータを含むことを特徴とする請求項 4 記載の装置処理方法。

[請求異6] 河道第1の分子と道道第2の分子とを通 るように供給することを含む請求項4記載の表面処理方 記骸処里体の表面近傍でそれらのモル比が略1:3とな

の分子を含むクラスタに電磁波を照射することを特徴と 【翻氷項7】 前絶反応性のより高い状態とされた第1 する請求項 1 記載の装面処理方法。

ス成いは前記第1の分子と前記第2の分子とを含む混合 ガスとして前記被処理体の表面に供給し、前記第1の分 子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記組合ガ スの少なくとも1つにマイクロ波を印加することを特徴 軍部第1の分子を含むガス及び運船第2の分子を含むガ 【翻求項8】 前記第1の分子及び前記第2の分子を、 とする語来項1記載の表面処理方法。

【諸米項9】 前記第1の分子を含むガス、前記第2の 分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つは、板 動自由度が60以下の分子からなるガスで希釈されたこ とを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

【請求項10】 前記被処理体の装面を気相で処理する 工程は、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子 を含むクラスタを用いて前記数処理体の表面或いは前記 散処理体の表面に付着した汚染物を酸化することを含む 請求項1記載の表面処理方法。

[請求項11] 前記被処理体の表面を気相で処理する 工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処 理体の表面への成勝工程、及び前記被処理体表面のエッ チング工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工 程であることを特徴とする開氷項1記載の装面処理方

特開平13-168076

3

[開求項12] 前記被処理体は半導体基板であり、前 なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記 コン酸化酸形成工程、道能被処理体の装備への金属酸化 較形成工程、前記被処理体の表面への化学的気相成及成 膜工程、前定被処理体の表面への物理的気相成長成膜工 程、前記被処理体表面の熱処理工程、及び前記被処理体 装面のドライエッチング工程からなる群より遺伝れる少 記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理 体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の装面へのシリ 最の表面処理方法。

[発明の詳細な説明]

発明の属する技術分野】本発明は、装面処理方法に係 り、特には環境への負荷の少ない表面処理方法に関す 0001

11h)がクローズアップされている。なお、ここでい う原境問題は、比較的ローカルであり且の地球の浄化語 Environment, Safety & Hea [従来の技術] 近年、地球規模での環境問題(ESH:

力内にある公雷等の問題とは本質的に異なり、地球規模

での対策を必要とするものである。

【0003】半導体液素においても環境問題は重要な概 それらの再利用並びに電力消費品の削減も極めて重要で 闔であり、現在は、PFC (パーフルオロカーボン) ガ ス排出削減が最重要課題として取り組まれている。しか しながら、半導体液薬において環境問題に関して解決す べき獣固はそれだけではなく、較及び有機施液の削減や

或いはアルカリ性の薬液中に浸消して加熱や超音散複動 液、及びアンモニア/過酸化水素混合溶液のような酸性 ば、ウエハ表面に付着した金属汚染物の除去は、硫酸等 を用いて金属を酸化 (イオン化) し、溶媒中へ溶出させ て溶媒和 (水和) イオンとして安定化させることにより 【0004】 領水から、井塔存庁バイスの政治プロセス において、半導体ウエハの各種的集の花浄は、ウエハを 硫酸乙酯酸化水素混合溶液、塩酸乙酯酸化水基混合溶 を印加するという方法などにより行われている。例え

て生ずる廃液を無害化処理する場合、スラッジ等の廃棄 物を生ずる。また、上述した洗浄処理に伴って生ずる境 【0005】しかしながら、このような洗浄処理に作っ 液の量は膨大であり、しかもその処理には多大な電力と 水とを必要とする。そのため、硫酸等を用いた洗浄は、 極めて環境負荷が大きいといえる。

【0006】このような壁由から、ウエハの洗浄に使用 する薬液の溶媒は木であることが望まれており、さらに は、飲やアルカリ液液の代わりに結木や過酸化木紫木の が望まれている。すなわち、金属汚染物の除去に関して ようにHやO以外の元素を含まない薬液を使用すること

Ĵ

は、H2OやH2O2等で効率的に金属をイオン化して水 和イオンとして除ますることが理想的であり、有機的姿 物やパーティクルの除立に関しては、H2OやH2O2等 を用いて有機物を酸化分解することが理想的である。

[0007]このように、流や処理をH2OやH3O2等をHいて行うことは、その施液処理の拠点からは確めて行物である。しかしながら、その反面で、純本の製造には膨大な位力が必要である。そのため、流冷処理における純本使用品の大輔削減が到まれている。すなわち、従来の液粉洗浄技術の代替となるドライ洗浄技術の開発が熱別されている。

【ののの8】ところで、有機物流冷処理の中でもレジストが離は最も多くの環液を必要とし、しかも液却加熱処理であるため低力消費がが大きくクリーンルームの流躍設備への負担も大きい。そのため、僅々の代替プロセスが研究されており、その1つとして高微度オンン本を用いたレジスト資降プロセスが検討されている。

【0010】 すなわち、オゾン水を用いたレジスト刺離プロセスにおいて処理遊復オインン養度に比倒している。したがって、処理遊復を向上させるためにオゾン費度を高めるには、オゾン水の温度を低下させる必要がある。しかしながら、オゾン水の温度を低下させな場合、反応速度が低下することとなる。そのため、上記プロセスではレジスト剥離速度に上限が存在し、それよりも速い速度での処理は不可能である。

【0011】また、オゾンを用いた処理は、他の問題も 行している。例えば、オゾンは秘密的に検索へと分解されるため、その販扱いには注意を要する。

[0012]オゾン水の高酸化性を利用した他の発浄技術として、オゾン水と布フッ酸とを交互にウエハに供給する枚集式スピン洗浄法が知られている。また、オゾン水に過酸化水果痰いはアンモニアを絡加し、さらにMH ※ 領域の超音波を印加することにより液中のOHラジカルの生成を促進し、それにより生じたOHラジカルにより酸化性を向上させて洗浄処理する方法も知られている。しかしながら、これら方法のいずれもオゾンを用いているため、上述した欠点は光限されていない。

【0013】オゾン水を用いない流か方法としては、落存酸素水や溶存水素水にMH×面域の超音波を印加する方法が報告されている。この方法も液中のOHラジカルの生成を促進することにより酸化性の向上を図るものである。この方法で用いる溶存酸素水及び溶存水素水は比較的安全なるため、オゾンを用いた場合ほど取扱いに注意を払う必要はない。しかしながら、溶存酸素素を用いた場合には、溶存機素養度に上級値が存在する。ま

た、溶存水素水を用いた場合には、OHラジカルの生成とHラジカルによるOHラジカルの失流との競合反応に基づき、最適な洗浄物果を得るための水楽蔵度マージンが狭いという欠点がある。

【0014】半導体ウエハを洗浄する方法として、特別平5-7869号公報及び特別平10-137704号公報は、薬液にマイクロ波を印加して得られた高機能洗や液を担中る方法を開示している。

【0015】特別平5-7869分径軽が開示する方法は、絶水をパラジウム或いは自金の粉末からなる触媒と接触させた状態でマイクロ設を照射し、縮れ性の高くなった絶水をユースポイントに供給して洗浄に供するものである。しかしながら、液相における絶水のマイクロ設励起済命はおえそミリ移以下に過ぎないのにも関わらず、この方法では、マイクロ設照射した維水は配管を着由しさらに認過された後にユースポイントに供給される。そのため、この方法によると、ユースポイントでは既にマイクロ該励起の効果は失われているものと考えら

(0016)特別平10-137704号公報は、それを改善するために、マイクロ数を洗浄槽に直接照身することを開ぶしている。この方法によると、絶水または洗浄薬液はマイクロ数を照射されることにより励起されて、それらを構成する分子集団がより小さなサイズに分断される。その結果、ウエー装価における純木や洗浄業液の表面を力が低下して溢れ性が向上するのととにラジカルが発生するために化学反応性の高い洗浄液を微縮和内内部にまでQ人させることができる。また、誘導加熱により流過を均一日つ範疇間で上昇させることができるため、高い反応過度を実現することができる。しかしながら、この方法でも、洗浄に大阪の純木を消費することに何等かわりはなく、その生成に膨大な能力を変更すして何等かわりはなく、その生成に膨大な能力を変更す

【0017】以上、半導体ウエハの洗浄処理に伴う環境 開始について説明したが、以下に説明するように、他の 処理についても同様の問題が存在する。

[0018] ゲート絶縁版、キャパシタとして用いる比較的海いシリコン酸化版、或いは金属像化版の形成や、半導体版、金属版、或いは絶縁版のエッチングには、酸素、オゾン、一般化三弦素、及び一般化学素のような比較的酸化力の強い酸化高が使用されている。今後、海豚佐・海の、それを火傷の少ない既覧とともに実現するには、核化値を開始に供給することによる反応速度の関御が重要となる。例えば、例えば、例えば、タングステン等の金属が確旧したウエハの禁処理を行う場合には、酸素と水蒸気の分圧はを削御することにより、タングステンの酸化を助止するという方法が採用されている。

【0019】これら処理は、エッチングを除いては、通

常、追気がや赤外線加熱がのような熱処理がで行われている。しかしながら、熱処理がは熱効率が膨く消費電力も大きいために環境負債は極めて大きい。

[0020]また、これら処理では、供給ガス及び排出ガスとして、オゾン層を破壊するおそれのあるガスや他保温吸化係数 (GWP: GIobal Warming Potential)が係めて大きい所割温吸化ガスの使用は離けねばならない。地深温吸化係数は、対象ガス権の大気が(概ねの原方速度で決定される)と深対象ガスの大気の窓(概ね改長が3~13μmであり、H2OH米の赤外破で、アンド以外の赤外衛域、前ガス及び排送での赤外吸域を入りによいの赤外破域を入りによいが高速ででに、前方のは、大きが高速に吸収パンドンドのが高速に吸収パンドンがの流域に吸収パンドを有するガスを使用することにのよった。

ド以外の領域に吸収パンドを有するガスを使用する は望ましくない。 【0021】

「発明が解決しようとする課題」上述したように、金商 汚染物、有機汚染物、或いはパーティクルの溶去につい て酸及びアルカリ洗浄は効果的であるが、それらは環境 負債の大きな廃液や理工程を必要とする。その代替近と して実用化されつつあるオゾン本を用いた洗浄方法では、それ らガスの本に対する溶解度は高々数10ppmに過ぎないため、生成する溶解度は高々数10ppmに過ぎないため、生成する酸化桶の酸度はこの溶解度から規定されることとかり、十分なスループットを実現することが 和電である。さらに、絶水リンスや枚集式スピン洗浄法 を含む液相の洗浄工程では、反応循域いは溶媒として大 量の結本を使用するため、環境負荷の大きな大規模縮本 製造設備が必要である。すなわち、上述した装価処理方 造のいずれも、環境負荷が小さく且の高い処理能力を有 するものではない。

【0022】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、環境負債が小さな表面処理方法を提供することを目的とする。

【のの23】また、木発明は、十分な遊岐で装価処理することを目的 ることを可能とする表面処理方法を提供することを目的 とする。

【0024】さらに、本発別は、純本を大量に使用することなく装面処理を行うことが可能な装面処理方法を提供することを目的とする。

[0025]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため に、本発明は、第1の分子と第2の分子とが分子問力に より結合してなるクラスタを気料で生成し、前記グラス タの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一部を利用して前記グラスタに含まれる前記第1の分子を 反応性のより高い状態とする工程と、前記反応性のより 高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被 処理体の装面を気料で処理する工程とを共倫することを 特徴とする表面処理方法を提供する。

【0026】本発明において、クラスクとは、分子周力により結合した2周以上の分子の集団であって、一つの分子が回りの分子が同りの分子がら受ける影響を考慮すると50個以下の分子の集団であれば良い。

[0027] 通常、第1の分子或いは第1の分子のみからなるクラスタに含まれる第1の分子を反応性のより高い状態とするのには大きなエネルギーが必要であり、したがって、そのような化学組を消費度に生成することは極めて困難である。

【0028】これに対し、本発明においては、第1の分子を反応性のより高い状態とする際に第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるグラスタが生成される。そのようなグラスタは第1の分子と第2の分子とが相互作用しているために安定化されている。しかち、本発明においては、グラスタの生成に伴って生じた安定にエネルギーすなわち内部エネルギーは、第1の分子を反応性のより高い状態とするのに利用される。したがって、本発明によると、理想的には外部から知過エネルギーを与えることなく、第1の分子を反応性のより高い状態とすることなく、第1の分子を反応性のより高い状態とすることなら、第1の分子を反応性のより高い状態とすることなら、第1の分子を反応性のより高い状態とすることなら、第1の分子を反応性のより高い状態とすることが一能となる。

[0029]第1の分子を反応性のより高い状態とするためには、最適な状態の第2の分子が必要である。この状態を得るために茶の外部からクラスタに与えてもよい。その際に与える外部エネルギーはクラスタを構成する分子の数一はなわちクラスタの構造に応じて変化する。最適なクラスタの構造は第1及び第2の分子の種類に応じて場合では反応の活性化エネルギーを観減する場別に応じれない。すなわち、低い活性化エネルギーを領域する外に付得られない。すなわち、低い活性化エネルギーで第1の分子を反応性のより高い状態とするには、第1及び第2の分子がらなる道線の気料でもなく、第1及び第2の分子がに結合してなる道像の気料でもなく、第1及び第2の分子がらなるシラスタを形成し出っこのクラスタの生成に伴って生じた対略エネルギーを利用する必要がある。

[0030] 本発明において、第1の分子と第2の分子とは同種の分子であってもよく、異種の分子であってもよく、 よい。また、第2の分子は、上記クラスタに含まれる第 1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒として作用することが算ましい。 【0031】本発明においては、例えば、第1の分子として過俗化本米分子を用い、第2の分子として本分子を用いることができる。この場合、1分子の過機化木米と3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応を開御することにより、それらのエノマーから(3分子の水とクラスタを形成している)オキンウォータ(またはウォータなおりがが出った場合にとができる。後記すると、それら分子が相近に無限過にが関づるときのエネルギー状態ーがはありが構造機のコネルギー状態と、3分子の水とオキンウォータとからな

9

5クラスタのエネルギー状態とをほぼ等しくすることが できる。この見かけ上の反応障壁低下は、過酸化水素や **丘作用による、という点が重要である。したがって、種** 木の持つ誘電的性質から生じる局所電場の効果に由来す 5 ものではなく、過酸化水素分子と水分子との分子間相 々の装面処理に有用なオキシウォータは、制御された気 用反応系で初めて効率的に生成することができる。

【0032】1分子の過酸化水蒸と3分子の水とからな るクラスタが形成されるように反応を制御するには、処 **※と水とのモル比がほぼ):3となるように匍御すれば** から1:3.5の範囲であれば問題ない。より好ましく **県槽へのガス導入時ではなく、嵌処理体装置で過酸化水** よい。この場合、過酸化水※と水のモル比は1:2.5 は、1:2.75から1:3.25の範囲である。

オータと3分子の木とからなるクラスタを生成する反応 【0033】この場合、それらのモノマーからオキシウ の吸熱量をほぼゼロとすることができる。

い。そのため、オキシウォータの生成は被処理体近傍で 行うことが好ましい。また、オキシウォータ生成反応に 成に利用され得ない場合・すなわち、上部エネルギーが クラスタ同士の衝突により援動や回転状態の励起で失わ 【0034】ところで、一般に、分子問衝突が敬しい状 **像では、オキシウォータの寿命はそれ程長いものではな** するものである。そのため、過酸化水染と水とのクラス タの生成により生じたエネルギーがオキシウォータの生 れる場合、見かけ上の反応障壁を低下させる効果を得る **即制し且つ被処理体表面近傍で酸化種を生成することが** 関する兄がけ上の反応障壁の低下は、解離極限を基準と ことが困壁となる。したがって、クラスタの衝突緩和を 爪型である。

々に供給すればよい。この場合、被処理体表面近傍での ば、液相及び気相のパルク中で過酸化水素と水とを反応 させるのではなく、それらを被処理体表面にそれぞれ別 [0035] 不所別な衝突緩和を防止するには、例え **他化和生成も容易に行うことができる。**

優和すなわち衝突による添加ガスの援動励起を抑制する る事が重要である。典型的には振動自由度が60以下の 【0036】添加ガスを用いる場合も同様であり、衝突 ためには、阪動自由度の出来るだけ小さな添加ガスであ 分子からなるガスが望ましい。 [0037]また、過酸化水素と水との混合ガスとして 敗処理体表面に供給することもできる。例えば、液和に 比べて密度が3指以上小さな気相バルク中で過酸化水素 と水とのクラスタを生成し、そのクラスタを、衝突緩和 を抑制しつつ被処理体表面に供給してもよい。 なお、過 【0038】過酸化水素及び水のクラスタ化を抑制する **敷化水素と水とを混合ガスとして嵌処理体表面に供給す** 5場合、金ガス圧は1気圧以下であることが好ましい。

ため及び所里のサイズのクラスタを得るためには、マイ **ケロ被照射が有効である。過酸化水素及び水にマイクロ** 所望のサイズのクラスタ(所望の数での分子で構成され **枚を照射した場合、それら分子が回転励起されるため、** たクラスタ)を選択的に得ることができる。

給することができる。したがって、周波数3GH×以上[、] クロ波を照射することにより構成分子数が3分子以下の 構成分子数が2分子以下のH2O2クラスタを選択的に供 のマイクロ波を照射することが好ましく、周波数3.2 [0039] 例えば、周波数が3. 4GH z 以上のマイ が3.2GHx以上のマイクロ波を照射することにより く、周波数3.4GHェ以上のマイクロ波を照射するこ H₂Oクラスタを選択的に供給することができ、周波数 GHェ以上のマイクロ波を照射することがより好まし とがさらに好ましい。

体装置の製造プロセスにおいては、半導体基板の洗浄処 理に利用することができる。また、シリコン酸化膜や金 **属酸化膜のような酸化膜の形成、それらの形成後の熱処** するドライ」「程にも利用することができる。さらに、本 【0040】上近した本発明の方法は、酸化種を用いた 様々な装面処理に適用することができる。例えば、半導 理、及びドライエッチング工程のように酸化種を必要と 発明の方法は、半導体装置の製造プロセスだけでなく、 他の物品の製造プロセスにも適用することができる。

説明する。なお、以下の説明は、第1の分子及び第2の 分子として過酸化水素分子及び水分子を用いた場合につ いて行われるが、他の化学物質を用いた場合についても 【発明の実施の形態】以下、本発明についたより詳細に 同様である。

ともに追気抵抗率や粘性率の減少を生ずる。これは、解 **難度の増大や水のクラスタ構造の変化によりもたらされ** 方法でも生ずるが、その機構は必ずしも明らかにされて いない。以下に、純木及び過酸化木素を含む系における 【0042】純木は温度の上昇に伴い、酸性化するのと マイクロ故、母場、及び超音波の印加等、熱以外の励起 るものである。この純木の物性の変化は、電気分解や、 効率的な酸化種生成方法 (特にはマイクロ波照射によ る)を量子化学的手法で理論的に調べた結果を説明す

スタを選択的に供給可能であるかについて調べた。すな を選別するための共鳴条件を調べた。その結果を下記表 kめて、マイクロ波励起により所望のサイズのクラスタ わち、H2Oクラスタ及びH2O2クラスタの回転定数を 所型の数の分子からなるH2Oクラスタ及びH2O2クラ 【0043】まず、マイクロ改を照射することにより、 及び装2にそれぞれ示す。

表1: (H₂O), クラスタの回転定数(GHz)

,	180.67	6.387	3.466	1,824	1.033	1.103	1.358	0.632	0.853	
	433.51	6.388	8.770	3.587	2.019	1.151	1.417	1.241	0.909	
	796.05	214.32	6.842	3.587	2.030	2.241	1.697	1.241	0.909	11 20 1 51
	ı	linear"	ring*)	ring"	ring*)	cage)	prism ^{b)}	cing ^{a)}	pox _{p)}	1, 20, 1, 20, 1, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2,
	n=1	n=2	F.	n=4	n=5		916		n=8	971

MP 2/sug-cc-pVD2 レベル s) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化 b) 数額的エネルギー勾配法による構造最適化 b) 数額的エネルギー勾配法による構造最適化

[茶2]

表 2: (H₂O₂), クラスタの回転定数(GHz)

8	25.08	3.225	
æŠ	25.88	3.263	
B,	296.37	13.56	
structure	_	linear*)	
	n=1	n=2	

e) 解析的エネルギー勾配法による構造最適化

なお、クラスタサイズが大きいほど回転モーメントが大 きくなり、したがって回転定数が小さくなることは容易 に想像できる。したがって、H2Oクラスタについては 8分子からなるクラスタまでを計算した。

るが、上記表1から明らかなように、回転定数はクラス ば、4分子以下のクラスタを選別するには、約3.4G H2O2クラスタに関しては2分子からなるクラスタまで しか計算していないが、モノマー自体が0-0結合を有 とが分かる。例えば、表2に示すように、2分子以下の 【0044】H₂Oクラスタは種々の安定構造をとり得 クラスタを選別するには、約3.2GH x以上のマイク で、H2Oクラスタに比べて回転定数が非常に小さいこ H×以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。 タのサイズの減少とともに増大する傾向にある。例え しているためH2Oよりも回転モーメントが大きいの ロ波を照射すればよいことが分かる。

[0045] 次に、過酸化水素の種々の分解過程につい 生成エネルギーとの国係を調べた。溶媒効果はのちほど "溶媒効果"は考慮せずに、1分子のH2O2と0~3分 子のH2Oとが真空中で形成する孤立クラスタの構造と て聞べた。なお、ここでは、液和バルク中の水による 比較する。具体的な計算方法を以下に示す。

H₂O₂+nH₂O→H₂OO・nH₂O(n=0~3の熱 [0046] 下記反応式:

に示す化学反応の全ての反応経路わたるエネルギー変化 11202-2HO

HartreeーFock計算に最適化された基底関 gy surface: PES) を、主としてpost 数augーcc-pVD2を用いて、単一配置Hart osse12次摂動法 (MP2) 及び密度汎関数法 (B (反応ポテンシャル値: potential ener rっっードっこkを参照配置とするMゥー1ゥィード1 HandHLYP)で計算した。

ー値はMP2/augーcc−pVD2レベルの向であ 【0047】なお、以下、特に断らない殴り、エネルギ ation energy: E_{solv}, kinetice norgy、ゼロ点版動:2PE、版動/回転/旅進エ る。また、以下に示すエネルギー値は、内部エネルギー みを比較することにより待られたものであり、snlv ("electronic" energy: Eelec) O ネルギー: Evib/Erot/Etrans、エントロピー灯S は含めていない ($E_0 = E_{elce} + Z P E$ 、 $E = E_0 + E$ vib+Erot+Etrans, H=E+RT, G=H-TS, Rは気体定数、下は絶対温度である)。

【0048】H2O2からオキシウォータを生成する反応 J. Am. Chem. Soc., vol. 113, (1 991) 6001等の文献に記載されるのと同様であっ た。2分子のH2Oが関与する系についても、2分子の とを考えると、1120ダイマーが11202分子に接近する ら、H2Oが木素結合によりオリゴマーを形成し易いこ 上記文板に記載されるのと回珠であった。しかしなが H2Oがそれぞれ独立にH2O2に相互作用する場合は、 に1分子の1120が関与する系に関する計算結果は、

8

場合のH2O2分子内水素移動を考慮する必要がある。ま る。これらについては、上記文献には国示されていなか 1120オリゴマーが形成されることを考慮する必要があ た、同様に、3分子のH2Oが関与する系についても、 ったので、ここで検討を行う。

尚程(1,2—hydrogen shift)の解唆 10kcal/mol以上低いことが分かっている。後 場合、分子内水素移動によりオキシウォークを生成する 動を伴ってオキシウォータを生成する過程の障壁の方が 芥の過程(concerted 1,4—hydrog on shift)は1分子のH2O2だけでは起こり得 ペア分子国本素移動過程において、際語が10kcal 【0049】まず、1~3分子のH2Oが関与する場合 カアドSについて概説する。1分子のH2Oが関与する よりも、H2O分子とH2O2分子との間の分子間水素移 ず、H2O分子の触媒作用を示すものである。2分子の H2Oが関与する場合も同様に分子内水素移動過程に比 /mol以上低いことが分かっている。

【0050】また、特に注目すべきことに、2分子のH

を関与させた場合についても同様の検討を行ったところ 同じ傾向が得られ、解離極限からの吸熱品はほぼゼロに 00を生成する反応の反応障壁は、分子内水素移動過程 Oが関与する場合に比べて4kca1/mo1程度低下 20を関与させた場合、H2Oが吸着したH2O2からH2 及び分子間水素移動過程の双方において、1分子のH2 するに過ぎないが、それぞれ解離極限にあるH2O及び H2O2からH2OOを生成する反応に必要な熱量が大幅 に低減されることが分かった。そこで、3分子のH2O なることが分かっている。

【0051】以下、上述した計算により得られた結果を グラフにして示す。

する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。な お、図2~図6に、図1に示す各反応に伴うH2O2分子 の構造変化を示す。また、以下にエネルギー変化とH2 Oの関係を説明する補助的情報として、扱3にH2Oの 【0052】図1は、H2O2からH2OOを気相で生成 関数nと、エネルギー変化を示す。

[**%**3]

触媒の数	О²н	Ea(1,2)	Estab	Es(1,4)	Estab
Н,0	eds.	(intra)	efter	(inter)	after
٠			TS(1,2)		TS(1,4)
n=0	_	57.14	7.45	1	1
1=1	7.63	49.29	11.74	37.86	0.32
n=2 2-mono.	16.02	48.56	19.38	31.51	2.34
n≓2 1-di.	18.21	45.32	13.04	33.13	98.0
n=2 1-di.	18.59	45.58	12.78	33.64	.0.84
n=2 1-di.	18.59	46.39	12.86	34.89	9.1
n≂3 di. & mono.	27.18	46.16	21.10	27.084(d)	2.58(d)
				28.39(m)	3.34(m)
n=3 di. & mono.	27.57	45.94	20.78	27.86(d)	2.68(d)
				28.51(m)	3.33(m)
n≂3 di. & mono.	28.71	46.10	20.90	28.27(d)	3.07(d)
				28.51(m)	3.31(m)

H算レベルをMP2/augーccーpVD2として得 H2O2で示される)には、H2O2分子中の一方のH原子 は、一重項ー三重項側の交流が起こる条件が造成される のであればり、4c.V以上のエネルギーの電磁波を照射 すればよく、通常のスピン保存解離では16V以上のエ られた反応ボテンシャル面が示されている。図2に示す る。なお、H2OOからO原子が解離する反応の反応ボ アンシャル面を計算したところ、解離を促進するために 生成する。この遷移状態はH2OOに近い1ateTS 図1には、1分子のH2O2からH2OOを気相で生成す ように、H2Oが関与しない場合(図1においては顔立 が2個のO原子間を移動する遷移状態を経てH2OOを る反応に0~3分子のH2Oが関与する場合について、 であり、反応路壁は57.14 kcal/molであ ネルギーの組織液を照射すればよいことが分かった。

に挙倒な1,2-hydrogen shiftの避移 に2つの木素結合を形成して吸着する。H2O2分子内木 **火態を経てH2OO・H2Oが生成される。図1に示すよ 水※移動過程では、1,4—hydrogen shi** ftの遷移状態を経てH2OO・H2Oが生成される。こ の場合の隔壁37.87kcal/molは、1,2hydrogon shiftの障壁に比べて10kc 茶移動過程では、H2O分子が関与しない場合と本質的 /molも減少している。 - 方、H2O2-H2O分子間 unctional (プロトン供与と受容との同性質) ○に、この場合の容器49.29kcal/molは、 H2O分子が関サしない場合の障害に比べて8 k c a l H₂O分子は、H₂O₂分子のH原子とO原子とにbif a I /mo I も低い。

成してH2O2分子に吸着する3つの経路と、2分子のH 【0054】2分子のH2Oが関与する場合には、4つ の反応経路−すなわち、2分子のH2Oがダイマーを形

【0053】1分子のH2Oが関与する場合 (図1にお

いては1H20で示される) には、図3に示すように、

つの経路とが考えられる。図4に示すように、2分子の 「1の障壁は48. 56kcal/molであり、分子 間水米移動過程である1,4-hydrogen sh が、後者はそれに比べて6kcal/molも減少した H2OがそれぞれモノマーとしてH2O2分子に吸着する 場合 (図1においては2H2Osで示される)、分子内 水楽移動過程である1,2-hydrogen sh iftの唇唇は31.51kcal/molであった。 前者は1分子のH2Oが関与する場合と殆ど同じである 20がそれぞれモノマーとして11202分子に吸着する1

3.64), path3 (46.39, 34.69) k してもう一方のH2Oがプロトン供与体としてH2OのO と水菜結合を形成する構造をとる。障壁は(分子内水素 5, 32, 33, 13), path 2 (45, 58, 3 【0055】一方、例えば図5に示されるように2分子 のH2Oがダイマーを形成してH2O2分子に吸着する3 つの経路に関しては、いずれも一方のH2OのHと、そ 移動, 分子間水素移動) の順に各々、path1(4 cal/molであった。

る場合、モノマーとした吸着する場合に比べた、200 が、それ以上に1,2-hydrogen shift 遊移状態が安定化するので、分子内水素移動過程の降騰 は4kcal/mo-l程度減少することが分かる。この としすなわち、H2O2分子の内部征みに要するエネルギ 減少は、ダイマーを形成することにより正に分極したロ おいては、それらがダイマーを形成してH2O2に吸着す 20分子の日原子と、分子内水素移動過程でより負に分 極したH2O2分子のO原子との間の相互作用が強まるこ ーロスが触媒であるH2O分子により緩和される(LU 【0056】以上から、2分子のH2Oが関与する系に MO、HOMO、2ndHOMOのシフト) ことによ H2O分子間の水素結合分だけ吸着状態が安定化する

て、分子関1, 4—hydrogen shift過程 吸着した状態はそれ以上にダイマー経路において安定で hift巡移状態においても、ダイマーを形成すること 移動過程でより負に分極した11202分子の0原子とが強 /mo1程度増加している。これは、1,4-hydr ogen shift避移状態はモノマー経路に比べて あるためである。なお、1,4-hydrogen s 2 つのモノマーとして吸消する経路に比べて2 k c a l ダイマー経路の方が僅かながら安定であるが、H2Oが [0057] - 方、2分子のH2Oが関与する系におい でより正に分極したH2〇分子の日原子と、分子内水素 の障壁は、H2Oがダイマーとして吸着する経路では、 く相互作用していることは同じである。

【0058】上述した1分子の1120が関与する系並び に2分子のH2Oが関与する系に関して得られた結果に おいて特に注目すべき点は、2分子のH2Oが関与する

氏域されることである。この傾向は、特に分子間水崇移 動経路においてより顕著である。以上の結果は、H2O2 ずに内部エネルギーとして蓄積されるようなプロセスー すなわち、気相処理(ドライ処理)では、この吸着熱を 系では、モノマー経路であるかダイマー経路であるかに 極限からオキシウォータを生成する際の吸熱量が大幅に 有効に上記吸着量(外部仕事)に利用できることを示し 関わらず、1分子のH2Oが関与する系に比べて、解離 分子にH2O分子が吸着する際に生じる吸着熱が散逸せ

ctionalに水茶結合を形成することができる。す なわち、図6に示すように、H2O2分子の一方のHOO 関与する系に第3のH2O分子を付加する場合、第3の 水素結合を形成して吸着した際に、最も相互作用が強く H2O分子がH2O2分子にbifunctionalに なることは容易に想像できる。第1及び第2のH2Q分 棒造に第1及び第2の142の分子からなるダイマーが作 用し、他方のHOO棒造に第3のH2〇分子が作用する 【0059】3分子のH2Oが関与する場合にも幾つか の反応経路が考えられるが、2分子のH2Oダイマーが 合、第3のH2O分子は独立にH2O2分子とbifun 子がダイマー経路でH2O2分子と相互作用している場 場合を考えればよい。

ち、第1及び第2のH2O分子のいずれかが第3のH2O 一経路でH2O2分子と相互作用している場合、H2O2分 分子とダイマー構造を形成することとなり、上述したダ び第2のH2O分子と相互作用せざるを得ない。 すなわ 造は不利である。そのため、第3の1120分子は第1及 [0060] 一方、第1及び第2のH2O分子がモノマ 第3の1120分子が独立に11202分子と相互作用する構 子はそのプロトン供与サイトを使い果たしているため、 イケー経路と最終的な吸浴構造は等しくなる。

【0061】3分子のH2Oが関与する場合のPESの 特徴を以下に織める。

【0062】(1) H₂O分子の吸着に伴う吸着熱は2 分子のH2Oが関与する系に比べてさらに8~10kc al/moltM大する。

【0063】 (2) H2Oグイマーが吸着した後では、

你號は28kcal/mol船度であるが、解離極限を B単とした1, 4ーhydrogen shift脚壁 数浴状態からの1, 4−hydrogen shift とH2O2-H2Oダイマー間の分子間水素移動に伴う略 H2O2ーH2Oモノマー間の分子間水素移動に伴う障壁 [0064] (3) 3分子の1120が関与する系では、 戦の流は1kcal/mol以下と極めて小さい。

Oとからなるクラスタが形成されるように反応条件を制 **卸すれば、酸化種であるオキシウォータを効率的に生成** [0065] すなわち、1分子のH2O2と3分子のH2 は殆どゼロとなる。

することができる。

特開平13-168076

9

扱い

を自己無債者反応場法(SCRF法:Self-Con sistent Reaction Field也)を - 誘電体 (比誘電率 = 78.3の水) 中での反応経路 **用いて調べた。まず、以下に、その計算方法について説** ウェット条件下の反応に比べて反応ボテンシャルに関し が、気制反応において特徴的であること、並びに単純な で有利であることを示すために、H2Oが関与しない反 応系及び1分子のH2Oが関与する反応系について、均 【0066】次に、上述した検討により得られた結果

[0067] 標準状態の水は、水分子間の水素結合と双 展子相互作用とにより、およそ10~50個の水分子が を、比誘電率・を有する国現的な媒質として平均的に取 り込む手法も有効であり、この手法は有機溶媒環境にも 8同運動をして、比誘電率;=78.3を示す環境を形 **炎している。この環境は、勿論、巨大クラスタモデルを** 11v 九ば再現することができる。また、溶媒効果モデル 0, 1) 系を用い、溶媒効果の考慮の有難による反応ボ アンシャル面の変化を調べ、上記の気相反応系と比較し を用いて、化学的活性中心(反応点)の周囲の環境木 **窗川可能である。ここでは、H2O2+'n H2O(n =**

用いることにより行った。なお、これらモデルの一方は 【0068】路媒効果の考慮は、溶質分子を一様な誘電 体中の空孔(キャピティ)内に配置する方法がそれぞれ 異なる2種類の反作用場モデル (Reaction F ield Model of Solvation)を 及も簡単なモデルであり、所定のサイズを有する予め決 定しておいた固定球状変孔の中に電気双極子モーメント

用いて求め、それに溶媒分子の代表的なvan dor Waals半径である0.5オングストロームを加え を持つ分子を配置するOnsagerモデル (Dipo bohr3となる領域を、MonteーCarlo社を Ic&Sphere Model)である。ここでは、 *状空孔の半径agはO,OO1c1cctrons/ た低とした。 【0069】また、上記モデルの他方は、茶質分子の等 **電荷面(0.0004au)を空孔に採用し、電荷密度** こ関して、溶解エネルギーまでも含む金エネルギーの最 小値と変孔形状とを自己無権着に決定するSCIPCM (Self-Consistent Isodensi ty Polarized Continuum Mo d c l) である.

【0070】計算レベルをBHandHLYP/aug - c c - p V D Z として得られた結果について図7を参 照しながら説明する。

た、表々及び表もにエネルギー変化量を示す。なお、図 8 及び図9に、図7に示す各反応に伴うH2O2分子の構 応に伴うH2O2分子の構造変化を示し、図9は1分子の している。図8及び図9の各構造の周9を用む線は、0 SCIPCM法では0.0004auの等電荷面を する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。ま 【0071】図7は、H2O2からH2OOを液相で生成 塩変化を示しており、図8はH2O分子が関与しない反 11gOが関与する反応に伴うHgOg分子の構造変化を示 nsager 仏では計算手法で述べた半径a0の球空

Levels of theory	activation energy (F for)	stabilization energy
gas = 1 (MP2)	57.144	7.454
gas = 1	56.179	12.037
Onsager = 78.3	55.019	17.692
SQPCM = 78.3	54.284	19.805
0 11	キャイトナロをおける。 ひここののここ ひにってい	4 = 4 I H U S

H2O2+nH2O → H2OO・nH2O (n=0) 反応来の反応コネルギー

BHandHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

activation stabilization activation stabilization	energy	t after 1,4TS	(E.14T5")		0.317		4.405	4.855		6.071		ネルギー
activation	energy	1.4 H-shif	(inter)	(E (1,4TS")	37.883		38.714	41.658		37.697		系の反応工
stabilization	energy	1,2 H-shift after 1,2TS 1,4 H-shift	(E _{e:1,2TS} ")		11.744		17.278	15.130		20.328		H ₂ O ₂ + nH ₂ O → H ₂ OO・nH ₂ O (n=1) 反応系の反応エネルギー
activation	energy	1,2 H-shift	(intra)	(E _{8:1,278} ")	49.291		51,585	51.933		51.952		H200-nH20
H ₂ 0	adsorption				7.628		7.031	8.939		. 5.217		- 0Hu
Levels	jo	theory			gas = 1	(MP2)	gas = 1	Onsager	= 78.3	SCIPCM	= 78.3	H202 +

BHandHLYP/aug-co-pVD2 レベル

gcometryの変化から、反作用場(双極子場)の 有無による2%程度以下であるが、分極の大きな構造 (巡移状態、生成系) ほど変化は大きいことが分かっ

解反応についてみる。気相($\iota=1$)における $\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ の を必要とする。この傾向は反作用場を考慮しても変わら は、気性→Onsagerዄ→SCICPM特の原に前 も増加しているが、始原系から遷移状態での変化原はほ い吸熱反応であり、反応の進行には光解離や金属触媒等 mol、SCIPCM場で2kcal/mol程度しか 原下しない。 各原子上のMulliken治症の衛卒質 ○○(→○原子)を生成する経路共に、非常に障壁の高 大したいる。従った分子としたの追泫波衝子ホーメント 【0072】 先ず、1120の関与しないH2O2の自己分 自己分解反応は、OHラジカルを生成する経路及びH₂ なかった。反応障害はOnsageに場で1kcalノ

【0073】このため、この誘起治気双極子モーメント の流に対応する反作用場の流は小さくなってしまう。境 RF法でのMulliken治荷の変化も、格原系や鑑 は愁ら~8kcal/mol 色加したいる。 女性とSC 大きく分極しており、このために負電荷の過剰なO原子 が強い酸化性を発現するのであるが、この大きな分極が 移状態のそれと比べて大きい。H200自体がもともと が、遷移状値から生成系 (H2OO) のPESはかなり 異なり、安定化エネルギー(換雷すれば逆反応の障壁) 後に、始原系から遷移状態のPESはほぼ同じである 反作用場によってさらに増長されている。

応障機は低下が小さいことから、H2O2単独分子での自 かしながら、50kca1/mo1を越える順方向の反 定化が大きくなることは自己分解反応には好ましい。 し 【0074】 裕城 効果によって H2OO (生成系) の安 三分解反応に対する溶媒効果は期待できない。

[0075] そこで、次に、"気相"反応系で触媒効果 が確認されたH2O (1個) 関与の場合の溶媒効果を見

functional的にH2O2と相互作用する構造が プロトン受容体としてH2O2に吸着するという構造をと では、気相反応ではH2Oがプロトン供与/受容のbi 【0076】先ず、H2OとH2O2との吸浴構造におい 等られたのに対して、均一被治体解放下では、1120年

【0077】 題移状態では、電気双極子モーメントが日 の間の木素結合形成が抑制される。これは、酸化性を発 まう。分子間水素移動過程においても、吸着状態から遷 現すべき O原子の負への分極を促進する効果を弱めてし してH2O2からのH引抜には有効に働くものの、H2O2 3の木"の反作用場をより強く受ける。このため、分子 **女米米参島過程ではH2O2のO原子とH2OのH原子と** 移状態への過程で、H2OのO原子はプロトン受容体と 202よりも2)別程度大きなH20の方が、",=78. **へのOとH供与の促進効果は小さい。**

k c a 1 /molはボルツマン屋子では5000倍の通 a 1 / m o 1) の方が圧倒的に大きい(室温付近での5 【0078】このため、分子内/分子固木米移動のいず れも反作用場による反応障壁の変化はきわめて小さい。 それよりもH2O分子関与による障壁低下(4~5 k c 度差に相当)。

反応系における障壁低下は、誘電和五作用に基づく液和 での特徴ではなく、むしろ気相反応系で明らかにしたよ [0079]以上上9、H2O2分子と複数H2O分子の うにH2Oの協奏的な反応により初めて実現されること か
に
极
し
た
い
る
。

効果が大きいことが期待される。より適切な反作用場で 当はPES上で分極が最も大きくなるため、反作用場の あるSC1CPM場の結果はこれを支持し、分子内/分 子間木素移動共に安定化エネルギーは僅かではあるが大 [0080] 最後に、生成系の酸化値である11200構

[0081] 一方、Onsager場では必ずしもそう

(12)

ではない。14200回の分様は反作用場により位加して いるが、H2O関の分極はむしろ気相系よりも小さくな っている。H200の酸化性発現に関して最も注目した は、反作用場の考慮で大きくなるが、1分子のH2Oが いのは、酸化性を発現すべきの原子の負電荷の大きさ **男与しても変わらないことである。**

が0,1,2,3と増すにつれて、この酸化性を発現す **50**原子のMulliken治的は一0. 5052 (0 0. 6180 (3分子)のように増加した (MP2/a ug-cc-pVDZレベルでの値)。今回用いたSC RF法では、電荷分布は実測値を米だ再現できないもの の、反作用場の効果は・=78.3ではほぼ飽和してい えば、種々方向を向いた電気双棒子の平均和)として日 62~-0. 5902 (23/7), -0. 5981~-分子H2O)、-0. 5394 (1分子)、-0. 56 ると見てよい。すなわち、多数のH2O分子が液柏 (例 【0082】 気相反応系の場合には、触媒H2O分子数 200の分極を促進しても、その効果は今回得られた分 極肌ではほぼ処和しているだろうと考えられる。

なくとも3分子1120分子まではH200の分棟が促進さ なる。これが、誘電和五作用に基づく液相ではなく気相 反応系を用いる第2の利点である。第1の利点は反応障 "平均的"にまたは "方向依存的"に利用するか否かによ [0083]ところが、気相反応系として複数のH₂O 分子が"最適な立体配置で"和五作用した場合には、少 **って、H2OOの反応性(晩化性)を制御できることに** れている。複数のH2Oからの電気双極子相互作用を 壁の低下である。

ともに、せいぜい1~2kca1/molの横倒かな反 (1) H2O2自己分解反応系および1分子H2O触媒系 【0084】 糖めると、反応作用場の考慮により、 お降職低下しか兄られない

FのMulliken価値(分換価値)は、反作用場の (2) 酸化種 (H2OO) の酸化性の指標となる各原子 **考慮で大きくなるが、そこにH2Oが関与しても変化し**

ことが明らかになった。

(3) H2Oが集団として反応系に及ぼす誘電的性質に 【0085】これより、H2Oの触媒的効果、すなわ ち、見かけの反応障壁低下と酸化性の増大効果は、

される、気相反応系に代表される分子間の直接的反応で (4) H2O2と112Oの協奏的な反応により初めて実現 よるものではない

ことが分かった。

種生成反応の促進、および酸化性の制御において、誘治 嵌相、周圀)は不要であり、純水の使用品削減に寄与で [0086] これは、H2O2+nH2O系における酸化 体的性質を生じさせるような分子数の水分子(例えば、 きることを示している。

【0087】ただし見かけの障壁低下を有効に利用する ルギーとして保存して散逸させないこと、すなわち反応 **重要であるが、液和でそのような制御を行うことは困難** である。したがって、オキシウォータの生成は、気相反 5.金属イオン除去とゼータ電位制御によるパーティクル 性生物の衝突緩和を抑制することがプロセス条件として 芍效除去に関しては、液和反応系の利点である水和によ こは、H2O2分子へのH2O吸着エネルギーを内部エネ 応系で行うことが有効であるといえる。その代わりに、 の静電除去に相当する工程を考える必要はある。

【0088】上述した1分子のH2O2と3分子生でのH 【0089】 **以相反応系を実現すれば、H2O2分子内水** H2O分子間水素移動過程に関しては、H2O分子のオリ ゴマー化による効果は認められないものの障壁低下が生 じる。特に、解離極限を基準とした場合の吸熱量ーすな 一方、従来の液相反応系を過酸化水素や水の誘電的性質 による局所電場の効果として考慮するだけでは、上記見 による障壁低下促進効果が認められる。また、H2O2-わち見かけ上の反応障壁は大幅に低ドし、3分子のH2 20とによる分子間水素移動過程並びに分子内水素移動 ※移動過程では、触媒であるH2O分子のオリゴマー化 Oを関与させた場合にはほぼゼロとすることができる。 過程にしいたの単語的数型結束にしいた以下に懲める。 かけ上の反応障壁はむしろ増大する。

び気相のパルク中で過酸化水素と水とを反応させるので 【0090】これらの結果から、過酸化水紫と水との系 において高い効率で酸化種を生成するためには、以下の 要件を満たすことが好ましい。 すなわち、1分子の過酸 化水素に対して3分子の水を作用させる。また、液和及 はなく、例えば、被処理体表面近傍へそれぞれ別々に供 **恰させて反応させる。或いは、液相に比べて密度が3桁** クラスタ生成に伴って潜えられる内部エネルギーが衝突 **優和により失われるのを抑制しつつ被処理体表面に供給** して、被処理体表面で酸化種を生成する。或いは、過酸 尼水素及び水をそれらのクラスタ化を抑制しつつ被処理 体表面に供給するために、H2Oトリマー、H2Oダイマ マーの回転励起が可能な3GH。以上のマイクロ波を印 以上小さな気相バルク中でそれらのクラスタを生成し、 一、H2Oモノマー、H2O2ダイマー、及びH2O2モノ り、より高い効率で酸化額を生成することが可能とな 加する。これらの少なくとも1つを採用することによ

【0091】次に、上述した方法により生成した酸化種 を用いた表面処理について説明する。

【0092】図10及び図11は、本発明の一次施形態 に係る表面処理方法を概略的に示す図である。本実施形 協においては、本発明の方法を洗浄処理に適用した場合 こついた説明する。

[0093]まず、図10に示すように、液相或いは本 質的に液和に類似の基絡相(蒸気など)の14202及びH

20にマイクロ波を照射する。H2O2及びH2Oはそれぞ イクロ波を照射することにより、小さなサイズのクラス れ大きなサイズのクラスタを形成しているが、所定のマ タを遊択的に得ることができる。

Si艿板11の装面で1:3となるように供給する。 鳰 やパーティクル37等が除去される。なお、有機物の分 解と同時に或いは分解後に、必要に応じて、例えば、日 F等のフッ素を含むガスや金属とキレート化合物を形成 するキレート剤等を供給してもよい。これにより、金属 【0094】次に、図11に示すように、これらクラス オキシウォータ等の酸化種を生成してS;基板11の表 1の表面に有機物を介して付着していた。金属的集物36 板11の表面に供給されたクラスタは、極めて効率的に タを、例えばH2O2とH2Oのモル比が被処理体である 面の有機物35を分解する。また、金属汚染物36も、 その表面から金属酸化物を形成する。その結果、基板1 汚染物等の除去はさらに効率的となる。

場合について説明したが、本発明の方法は、被処理体表 【0095】以上、本発明の方法を洗浄処理に適用した 酸化膜形成や金属酸化膜形成や化学的気相成及成膜や物 型的気相成長成骸のような成骸、及び被処理体表面のド ライエッチングのようなエッチング等の表面処理に適用 面の洗浄以外にも、例えば、嵌処理体表面へのシリコン することができる。

【0096】次に、上述した表面処理を実施するための 数置について説明する。 のガスを洋げることができる。

【0097】図12は、本発明の一実施形態に係る装置 面処理システムは半導体処理用の装面処理システムであ 処理システムを概略的に示す図である。図12に示す投 **って、半導体処理装置」とこれに接続された収納容器2** とで主に構成されている。

【0098】半導体処理装置1は、処理金3とロードロ テムは、ロードロック宝4にゲートバルブ5を介して接 ック宝4とで主に構成されている。処理宝3とロードロ また、ロードロック室4と収納容器2とは、それらの間 に設けられたゲートバルブらからなるクラスタツール構 収納容器2の側壁面に設けられた扉8とを介して連結可 能に設けられている。なお、図12に示す表面処理シス 続された処理室3が複数個連結された構造であってもよ ック宝4とはゲートバルブ5を介して連結されている。 造と、このゲートバルブ6に連結された接続手段7と、

理、及びエッチング処理の少なくとも1つを行うための **熟機器と冷却機構とが設けられており、基板温度を制御** ドライ洗浄処理、酸化処理、拡散処理、熱処理、成膜処 装置である。処理第3内には気密な処理容器9が設置さ る被置台10が設けられている。この破匿台10には加 れ、この容器9内には被処理体である基板11を破置す 可能である。処理容器9は、AI-Mg合金等のアルミ 【0099】半導体処理装置1は、基板11に対して、

ニウム合金のような金属材料により形成されている。処 常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形 **理容器90圴壁は、その核蝕や壁面からのガス放出や重** 金属の折出による基板11の汚染並びにそれに起因して 半導体装置に不良を生じさせるのを防止するために、通 成されるか、或いはSiO2、SiC、或いはSiNの ような他の材料で被殺されている。

セスガスを供給するためのガス供給手段13が、開閉バ 【0100】処理第3内には、破路台10の被隔面に対 ド12には、基板11の表面処理に使用する複数のプロ ここでは、複数のプロセスガスとは過酸化水素と水とを 何して複数のプロセスガスを混合して供給するためのシ ャワーヘッド 12 が設けられている。 このシャワーヘッ ルブ14を有する配管を介して接続されている。なお、 含むガスであるものとする。

ガスとして気捻してもよい。さらに、これらガスは、色 給手段13から種類の異なるプロセスガスを所引の流飛 化水素と水とは、それぞれ別々に供給してもよく、現合 のガスで希釈してもよい。そのようなガスとしては、希 ガス、窓景、及び酸素等のように版動自由度が60以下 [0101] 図12において、ツャワーヘッド12配力 これらは複数設けられる。この場合、それぞれのガス供 は、過酸化水※と水とのモル比が半導体基板11の装面 近傍で1:3となるように流址を開御可能である。過酸 ス供給手段13等は1つのみ描かれているが、通常は、 でシャワーヘッド12に供給することができる。例え

【0102】処理容器9の底面には排気口15が設けら との組合わせと接続されている。排気手段16は、処理 容器9内の過酸化水素を含むガスの分圧、水を含むガス の分圧、或いは過酸化水素と水を含むガスの分圧を、例 えば1013hPa~1×10−8hPaの所定の真空度 れている。処理容器9は排気口15を介して排気手段1 6、例えばロータリーボンプとターボモレキュラボンプ に兵空排気する。

マッチング回路を介して印加されるように構成されるの [0103] なお、処理第3において、プラズマアシス トの処理、例えばドライ洗浄処理、エッチング処理、成 **模処理、酸化処理、或いは熱処理を行う場合には、処理** て、例えば100kHx~500kHzの高周被電場が とともに、シャワーヘッド12は上部追摘として例えば 容器9は電気的に接地され、破骸台10は下部電極とし 1 5 G H z 、発生出力 0 . 3 ~ 3 k W の高周数電場がマ ッチング回路を介して印加されるように構成される。

[0104] このマイクロ波の周散数は、水グラスタを 3分子クラスタ以下にするのに要する周波数が3.4G H x 以上であることと、過酸化水素クラスタを2分子ク であることとを考慮すると、3GHx以上であることが ラスタ以下にするのに要する関散数が3.2GHz以上

好ましい。

 Ξ

【0105】また、過酸化水素と水とを含むガスの供給 には、過酸化木紫と水の共沸混合溶液からの蒸気を布象 キャリアガスで供給するラインと水蒸気のみを供給する ラインからの供給ガスを用いて、過酸化水素と水とのモ **ル比が半導体基板11の位置で1:3となるように調整**

【0106】以上のように構成された処理宝3と隣接す るロードロック室4とは、基板11の搬入時に自動的に 用

ゲートバルブ

5 で連結可能に設けられている。

磁気レールによりシールされ、回転・上下動・X軸また はY軸駅動可能な駆動軸をもって外部に設けられた駆動 9、内部には基板11を搬送し、隣接した処理室3の歳 手段18と連結されている。この駆動手段18の駆動力 置台10上に基板11を載置する搬送手段17が設けら れている。横送手段17は、ロードロック宝4の底部に により、概送年段17は、前進・後退・回転・上下の動 【0107】ロードロック宝4は気密構造を有してお きを行うように構成されている。

のシャワーヘッドと同様の細かな穴を多数関口したもの ドロック宝4内に設けられたフィルタ21により供給さ **れるように構成されている。このフィルタ21は、ガス** や、さらに細かな焼結体に形成された多孔質体を用いる 【0108】ロードロック宝4内へは、外部に設けられ たガス供給手段19により不活性ガス、例えばN2、A r またはクリーンエアが、周閉バルブ20を介してロー ことができる。

【0109】ロードロック室4の底部には、排気口22 及びパルプ23を介して排気手段24、例えばターボポ ンプとロータリーボンプとが設けられている。この排気 平段24により、ロードロック室4は、大気圧から所定 の真空度、例えば数10hPa~1×10⁻⁵hPaに真 空排気される。

料により形成されている。処理容器50の内壁は、その 腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の折出を防止するた めに、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動 ばAI-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材 【0110】ロードロック宝4の処理容器50は、例え 態版が形成されるか、或いはSiO2、SiC、或いは SiNのような他の材料で被殺されている。

【0111】以上のように構成されたロードロック窓4 と隣接する接続手段7とは、ゲートパルプ6を介して連 面可能に設けられ、接続手段7には収納容器2が接続可 能に設けられている。

可能なゲートバルブ6には、収絶容器2に設けられた扉 5。この接続手段7には、ロードロック宝4内に設けら 通路として設けられている。接続手段7は、気密に構成 されており、収納容器2が、ゲートパルブ6と原8との 【0112】ロードロック宝4の側壁に設けられ、周周 れた散送手段7が基板11を保持して敷送可能な空間が 8 が接続可能な通路である接続手段7が設けられてい

開口により形成される収納容器2内とにまたがって形成 のような金属材料により形成されている。接続手段7の される連通空間を外部から隔離し、気密なクリーン空間 が供給されるように構成されている。接続手段7の非可 助部分は、例えばAI-Mg合金等のアルミニウム合金 内壁は、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不 動態膜が形成されるか、或いはSiO2、SiC、或い は、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエア を形成するように構成されている。この接続手段7に はSiNのような他の材料で被覆されている。

【0113】収納容器2は気密構造を有しており、内部 には複数の基板11を収納可能なカセット25とこれを 8 合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形 **道常、研構された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が** のような他の材料で被覆され、その腐蝕や壁面からのガ 2、カセット25及び保持平段26は、例えばAI—M 形成されるか、或いはSiO2、SiC、或いはSiN 保持する保持手段26とが設けられている。収納容器 **成されている。また、それらの内壁或いは治具表面は、** ス放用や重金属の折川が防止されている。

【0114】収納容器2の側壁、例えば側壁面には、開 雌して、内部の雰囲気とクリーン度とを保って搬送可能 ーンエアを充満させた常圧状態としてもよいし、これら られている。収納容器2は、半導体処理装置1とは切り な構造となっている。収納容器2内は、この容器2の搬 **料可能で、閉じた状態で気密な機構を有する扉8が設け** 送に際して、不括性ガス、例えばN2、Arまたはクリ ガスによる減圧雰囲気としてもよい。

る。この真空排気は、外部に独立して設けられた排気手 【0115】収納容器2の上部には、開口27を右する 29に接続されている。開閉バルブ28は、外部のガス **供給手段、例えばガス供給手段19により、収納容器2** は、排気自30を介してバルブ31が接続され、このバ 段、例えば排気手段24が、開口32に接続されたとき を供給するときにのみ開けられる。収納容器2の下部に 開閉バルブ28が配管により、収納容器2内のフィルタ 内へ不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエア は、収納容器2の真空排気を行うときにのみ開けられ ルブ31には開口32が設けられている。 バルブ31 に行われるように構成されている。

複数の未処理の基板11を収納した収納容器2の扉8は 閉じられ、気密な状態とされる。収納容器2の内部は所 定の真空度まで真空引きされた後、不活性ガス、例えば N2、Arまたはクリーンエアを導入され、所定の真空 【0116】この収絶容器2の動作について説明する。 度に維持される。

ステムについてその動作を説明する。複数の基板11を 【0117】以上のように構成された基板11の搬送シ その扉8を閉じた内部のクリーン度を、例えばクラス1 収納したカセット25を内部に保持した収納容器2は、

て、半導体処理装置1のロードロック室4に隣接して設 に保った状態で、自動搬送ロボットにより搬送されてき けられた接続手段7に隣接して配置される。

れ、次にガス供給手段19により、不活性ガス、例えば まで、ロードロック宝 4内に供給される。ゲートバルブ 【0118】ロードロック宝4内の雰囲気は、排気平段 2 4により真空排気された後、開閉バルブ23は閉じら 6及び扉8が開口し、ロードロック宝4と収納容器2が たはクリーンエア雰囲気とされる。次に、ロードロック 宝4内の敷送手段17が移動し、収納容器2内のカセッ ト25より基板11を取り出し、ロードロック室4内へ N2、Arまたはクリーンエアが所定の圧力に到達する 運通し、内部が共通の不活性ガス、例えばN2、Arま

真空排気される。次に、ゲートバルブ5が開口し、搬送 [0119] 次に、ゲートバルブ6が閉口し、ロードロ ック宝4内が所定の真空度、例えば1×10⁻³hPaヘ 手段15の保持する基板11は、処理室3内の破置台1 0 の上に移載される。

した後、ゲートバルブ5は閉ロし、処理宝3内は所定の 真空度まで真空排気される。次に、プロセスガスが処理 宝3内に供給されたり、加熱されたり、プラズマが生起 される等して、基板11に対して所定のプロセスが実行 【0120】概送手段17がロードロック室4内へ退避

基板11を搬送手段17によりロードロック室4内に搬 【0121】プロセスを終了した処理室3内は、真窓排 気し、不活性ガス、例えばN2、Arまたはクリーンエ ア雰囲気に置換された後、ゲートバルブ5を開口して、

て、搬送手段17により基板11は、収納容器2内に保 上のように基板11の搬送システムは動作し、この動作 ことで、カセット25内の全ての基板11についての処 **時されたカセット25の所定のスロットに戻される。以** を順次技術ごとにカセット25より取り出して繰り返す 【0122】さらに、ゲートパルブ5を閉じて、ロード リーンエア雰囲気に置換した後、ゲートパルプ6を開け ロック宝4内を不活性ガス、例えばN2、Arまたはク 理を行う。

【0123】この一連の処理が終了すると、ゲートバル れるとともに、収絶冷滞2の扉8も周じられて、収絶浴 ブ6は閉じられ、半導体処理装置1は気密な状態に戻さ 器2は、気密な、不活性ガス、例えばN2、Arまたは クリーンエア雰囲気が保たれる。 【0124】次に、処理の終了した複数の基板11を収 たはクリーンエア雰囲気に維持されたまま、次の工程の 半導体製造装置または半導体検査装置へと搬送されてい 納した収納容器2は、不活性ガス、例えばN2、Arま

【0125】以上のように動作され得る基板の搬送シス

水灰化木紫、F2、C12、Br2、12、C1F3、N

ンエア雰囲気に維持されていることにより、全工程を通 ら保護するのみならず、重金属汚染の遮蔽効果を行する が、半導体基板に複数種の処理を逐次行うべく複数の処 じて基板を外部環境のごみ、埃、コンタミネーションか ドロック宝4には1つの処理室3しか接続されていない 理宝3をロードロック宝4に接続したシステムであって もよい。さらに、収納容器2内の圧力は、処理に最適な 設定を行うことができ、例えば、不活性ガス、例えばN 【0126】図12に示す表面処理システムでは、ロー するロードロック宝4の圧力、倒えば1×10⁻³hPa は、常時、不活性ガス、例えば N_2 、A r またはクリー **基板搬送が可能となる一連の処理を行うことができる。** Arまたはクリーンエア券開気で減圧してすめ接続 テムは、半導体基板への処理が行われているとき以外 に一致させて散送することも可能である。

4との接続に先立ってこの収納容器2を減圧して、大気 大気の収納容器3内への混入を防止し、ロードロック光 Elicより近づけた後、ロードロック室4と連通すること 【0127】逆に、不活性ガス、例えばN2、Ar また はクリーンエア雰囲気を大気圧よりも陽圧に設定して、 も可能である。

は、シャワーヘッド12を用いたが、単独或いは複数の ノズル形状の供給日を設けてもよい。この場合は、ツャ ワーヘッド12に代わりマイクロ波を印加するための上 【0128】また、処理容器9へのプロセスガス供給 価電極を設ける必要がある。 【0129】また、オキシウォータの解離を促進するた めに、エネルギー 0.4 e V 以上の電路数の照射機構を 処理法3内に設けてもよい。

特に、重水を用いた場合には、酸化酸の各種処理を施し た後の電気的信頼性、例えば電気的ストレスに対する水 [0130]また、処理に川いる水は、軽水 (H2O) のみならず、重水 (D2O、HDO) であってもよい。 茶起因の界面準位生成の抑制等が向上する。

て、金属と他のガス、例えばフッ化水素等との反応性が [0131] 虫た、A1、Cu、Fe、痰いはNi等の 金属汚染のドライ洗浄処理を行う場合には、過酸化水素 と水とを会むガスだけでなく、さらに他のガスも使用す ることが好ましい。これは、金属酸化物の形成によっ 高められることを利用するものである。

形成するキレート剤とを、同時に或いは交互に或いは連 【0132】例えば、過酸化水※と水とを含むガスとい ロゲンを含む反応性ガスまたは金属とキレート化合物を 妃的に処理宝3に供給・処理することにより、ハロゲン ば、熊木フッ化木装、熊木塩化木装、熊木曳化木装、熊 及び金属酸化物キレート化合物等の比較的蒸気圧の高い 金属化合物が形成されるため、金属汚染を除去すること 化金属、ヘロゲン化金属酸化物、金属キレート化合物、 ができる。ハロゲンを含む反応性ガスとしては、例え

(9)

持開平13-168076

F3, BF3, BC13, BBr3, B13, CF3C1, C オゾン層破壊防止の観点から、CIを含むガスの使用は F3Br、及びCF31等を挙げることができる。但し、 可能な限り避けることが好ましい。

u等の金属汚染も除去することができる。なお、超音波 [0133]また、Cu等のように蒸気圧の高い金属化 超音波振動を印加すること、または加熱することのよう 或いは連続的に1回以上繰り返して行うことにより、C 板動を印加する場合には、イソプロピルアルコール等の ように標準状態での蒸気圧が十分に高く、基板11の乾 **燥が速やかに進行する有機溶媒の蒸気を処理室3に供給** して処理するか、或いは処理宝3を液体状態の溶媒に基 板11を設置させることが可能な構造として、そこで処 **里することにより、超音波の伝播効率を高めることがで** 合物が形成されにくい場合には、固体希ガス、固体二酸 な物理的除去処理を行うことが好ましい。特に、上述し 化炭素、固体アルコール、或いは米等を照射すること、 た金属化合物の形成と物理的除去とを同時に、交近に、

【0134】また、上近したように、過酸化水素への水 散逸するのを抑制するためには、処理密3内の金圧が低 ある。最も好ましいガスは版動自由度がゼロの重希ガス (KrやXc) であるが、被動自由度が1の発素や酸素 等の2原子分子も好ましい。イソプロピルアルコール等 放息自由反は30である。 インプロピルアゲコーケニ法 の吸着により生じた吸着熱が気体分子同士の衝突により く且の排気速度が速いこと、すなわち、処理揺3内での る。第2には、希釈供給に用いるガスの凝動自由度3 N - 6 (Nはガス分子の構成原子数) が小さいこと、或い は希釈供給に用いるガスの分子品が大きいことも重要で プロセスガスの滞留時間が短いことが第1に重要であ め、希釈供給に用いるガスとしても利用可能であるが、 体を含め版動自由度が60以下であれば利用可能であ のアルコール類は基板11上での複数が十分に速いた

[0135]

[0136] (実施例1) 図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 【実施例】以下、本発則の実施例について説明する。 及面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

【0137】まず、p型 (100) シリコン基板11を oms/cm20Cu25×1015atoms/cm20 Cuあるいはドゥを含む溶液に浸漬して、その表面を強 制的に汚染させた。初期汚染微度を気用分析法フレーム レス原子吸光法で分析したところ、1. 5×10¹⁵a t Foが検出された。

【0138】この基板11を処理第3の破置台10上に 6.65hPaで交互に導入し15GHxのマイクロ故 載置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が 1:3である混合ガスと無水フッ化水紫ガスとを全圧

を印加して常温で洗浄処理を施した。さらに、基板11 の被処理面に対して固体二酸化炭素を照射する工程を1 サイクル10秒か10サイクル脳つた。

【0139】その後、基板11を取り出し段間汚染濃度 を測定したところ、7×109atoms∕cm²のCu と9×109atoms/cm2のFcが検出されるまで に汚染を除去することができた。

[0140] (実施例2) 図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 及面の有機汚染をドライ洗浄処理した。

【0141】まず、シリコン基板11にノボラック系ボ ジ型レジストを流布した。この基板11を処理室3内の 破階台10上に破闘した後、処理第3に過酸化水素と水 とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6、65トP aで導入し、15GH×のマイクロ波を印加して常温で 冼浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3 砂で1から150サイクル行った。

し、レジスト除去速度を測定した。レジスト除去速度は [0142] その後、基板11を処理室3から取り出 600nm/minであった。 [0143] 次に、上述した処理を施したシリコン基板 11にノボラック系ボジ型レジストを資布した。この基 らの紫外線照射を行う沿浄処理を施した。この洗浄処理 板11を処理室3内の破置台10上に破置した後、処理 宝3に過酸化水素ガスと水蒸気とをモル比が1:3とな 5GHxのマイクロ波を印加しながら低圧木銀ランプか るように全圧6.65hPaで交互に導入し、常温で1 工程は、「サイクル3秒で5サイクル行った。

【0144】その後、基板11を取り出し残削有機汚染 (C) 税間汚染濃度は検出限界以下にまで除去すること を制定した。 X 級光電子分光法で制定したカーボン ができた。

ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板1100 [0145] (実施例3) 図12に示す装面処理システ 表面にドライ洗浄処理を施して、パーティクル除去を行

粒子を散布して、その表面を強制汚染させた。この基板 【0147】その後、馬板11を取り出し、0.1ミク 【0146】まず、シリコン県板11にボリスチレン鎖 11を処理第3内の破置台10上に破置した後、処理室 3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガス を全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ 波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工 程は、1サイクル3秒で1から50サイクル行った。

クルを基板11に接着するグルーレイヤとなる有機物形 **染が過酸化水素由来の酸化種で容易に酸化除去され且** 液和工程と異なりパーティクルの帯電が抑制されたた。 ル除去率を実現することができた。ポリスチレン微粒子 ロン径以上のパーティクル除去率を測定した。パーティ め、10サイクル程度の処理で98%以上のパーティク

の代りにシリカ微粒子や窒化シリコン微粒子を散布した 場合も、同様の条件で97%以上のパーティクル除去率 を実現することが実現できた。

ムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の 【6148】(実施例4)図12に示す装面処理システ 坂面にシリコン酸化版を形成した。

【0149】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板 11を処理選3内の破闘台10上に破闘した。次に、処 **理宝3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合** ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイ クロ波を印加して600℃で500分間酸化処理を施し

シリコン酸化酸の特性を調べた。屈折率は1.46、酸 非架橋ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のド 【0150】その後、基板11を取り出し、形成された ライ酸化酸や活性酸素を用いて形成した酸化酸と同等以 あり、5MV/c m印加時のリーク追摘は2×10⁻¹⁰ 化版序は4nm、界価準位条度は1×1010/cm2で ころ、E'センタ、Pbセンタ、過酸化ラジカル、及び A/cm2、欠陥密度は電子スピン共動法で測定したと 上の特性が得られた。

ムを用いて、以下に示す方法により、所割前処理である ドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理との連続処理 【0151】 (実施例5) 図12に示す装値処理システ を行った。なお、このドライ洗浄処理は、基板11の装 面の金属汚染、有機汚染、及びパーティクルを除去する 【0152】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板 11を処理室3の破路台10上に破路した後、処理室3 に過酸化木素と水とのモル比が1:3である混合ガスを クロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射 全圧6.65hPaで導入し、常温で15GHェのマイ を行う沈冷処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイ クル3秒で5サイクル行った。

である混合ガスと無水フッ化水紫ガスとを全圧6.65 して常温で洗浄処理を施し、さらに基板11に対して固 体イソプロピルアルコールを照射した。この工程は、1 【0153】次に、過酸化水紫と水とのモル比が1:3 h P a で交互に導入し、15GHzのマイクロ被を印加 サイクル10秒で10サイクル行った。

ル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導 【0154】さらに、処理宝3に過剰化水装と水とのモ 人し、15GHxのマイクロ波を印加して600℃で5 00分骸化処理を施した。

[0155] その後、基板11を取り出し、形成された シリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸 化胶厚は4nm、界面準位密度は9×109/cm2であ E'センタ、P b センタ、過酸化ラジカル、非架橋 り、5MV/cmfil/fillistのリーク電流は1×10-10A **/cm²、欠陥密度は電子スピン共鳴法で測定したとこ**

ホールセンタ共に検出限界以下であり、従来のドライ酸 れ、且つシリコン酸化膜形成処理を単独で行った実施例 4と同等以上の特性が得られた。なお、この連続処理は 同一処理室で行ってもよいし、或いは異なる処理室また は他の処理装置へ被処理基板11を撤送して行ってもよ 化版あるいは活性酸素を用いて形成した酸化酸より優

【0156】(実施例6)図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、重水を用いたシリ コン酸化膜形成処理を行った。 【0157】まず、自然酸化酸を除去したシリコン基板 11を処理第3内の破闘台10上に破闘した後、処理室 ある混合ガスを全圧6、65hPaで導入し、15GH xのマイクロ波を印加して600℃で500分骸化処理 3に過数化木※と低木 (D2O) とのモル比が1:3で を施した。

シリコン酸化酸の特性を調べた。as grownの酸 【0158】その後、基板11を取り出し、形成された 化版についたは、近水紫の宿在微度は1×1019a10 m印加時のリーク電流は2×10-10A/cm2、欠陥密 Pもセンタ、過酸化ラジカル、非架橋ホールセンタ共に 界面準位密度は1×10¹⁰/cm²であり、5MV/c 検出限界以下であった。すなわち、整水 (H2O)を用 ms/cm3、屈折率は1.46、酸化脱厚は4nm、 度は電子スピン共動法で測定したところ、 E' センタ、 いた実施例4と同様の結果が得られた。

[0159] しかしながら、Jg=-0. 01A/cm 印加後の界面準位条度増加は、実施例4に対して6割程 度にまで抑制された。また、ドーNストレス印加後の界 2の電荷注入条件で10C/cm2までのF-Nストレス 面単位密度の分散も幅水の場合に比べて大幅に減少し [0160] (実施例7) 図12に示す装価処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、金属酸化碳の熱処 理を行った。

【0161】まず、シリコン塔板11の一方の主面に設 けたTiAINパリア層の上に熱力学的に安定なSrT OsMを形成し、さらに、SrRuO3/BaTiO3 /SrRuO3構造の金属酸化膜キャパシタを形成し [0162] 次に、このシリコン馬板11を処理省3内 の検討台10上に検討した。さらに、処理選3に過酸化 65hPaで導入し、15GHェのマイクロ数を印加し **水米と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.** て600℃で90分骸化処型を掘した。

[0163]この酸化処理では、真空熱処理で発生する は、強誘追体膜厚約30nm、1V治圧印加で60mC ような版剥がれや膨れなどは視察されなかった。また、 X級回析法で測定したBaTiO3強誘導体層のc軸及 も0. 414mmと大きな伸びを示した。強誘追特性

プリントも、自金電桶で挟み1. 3 3×10=6h P a 真 が向上して、より仮治圧動作が可能になった。 初期イン / c m²と良好であった。更に、ヒステリシスの角型比 笠熱処理を施した場合に比べたより小さくなった。

【0164】(実施例8)図12に示す装面処理システ ムを用いて、以下に示す方法により、フッ楽添加シリコ 【0165】まず、自然酸化版を除去したシリコン基板 ノ酸化酸の化学的公由基柢(C N D) 処理を行った。

1.1を処理第3内の機関台10上に機関した後、処理部 3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガス 6、65hPaとなるように導入し、上部電極に15G 1×と13、56MH×のマイクロ故を印加するのとと もに下部治療に350kH×のRFバイアスを印加して ₹500cm³/min, SiF4#Aを50cm³/m in、SiH4ガスを20cm³/minの流量で全圧 470℃でフッ素添加シリコン酸化酸の成膜を行った。

【0166】その後、基板11を取り出し、形成された フッ茶添加シリコン酸化胶の特性を調べた。このフッ茶 **岳加シリコン酸化酸は、フッ素濃度が12at%、屈折** 育が1.36、比誘電寺が3.4である低誘電ギフッ素 H2OやSi-OHは観測されない、耐吸湿性の良好な **添加シリコン酸化酸であった。また、この基板11を、** アリーンゲーオ大に大気が展気下が「過雨疾頭したが、 氏誘電率フッ素添加シリコン酸化物膜が形成できた。

 $n=1\sim3$), $7\nu(k\nu \bar{\nu}\nu \pi \lambda x \sin F_n H_{4-n}$, (n=1)[0167]また、電子スピン共鳴法で測定した欠陥密 を含有するガスを導入しなければ、通常のシリコン酸化 **気が形成できる。その他、フッ米添加シリコン酸化版や** シリコン酸化酸の形成に用いるTEOS (Si (OC2 **覚は、E'センタが3×10-16/cm³、過酸化ラジカ** りや半架橋ホールセンタと船屋されている久陽が1× 1 0 16/c m³であり、徒米のプラズマCVD酸化膜より 少ないことが分かった。なお、SiF₄ガス等のフッ素 115) 4) やそのフッ化ガス (SiFn (OC2H5) 4-11) --3) 等を用いても良い。

[0168]

なわち、液相で行う場合とは異なり、溶媒として大鼠の 5。したがって、木発明によると、十分な速度で表面処 と木分子とを用いることができ、オキシウォータを用い は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合し 聖することが可能である。また、本発明においては、第 1の分子及び第2の分子として、例えば過酸化水紫分子 **本発明の方法では、環境中に俳出しても問題のない化学 を発明では、被処理体の装置処理は気相で行われる。す** てなるクラスタが生成されるため、第1の分子を極めて で被処理体の表面を処理することができる。すなわち、 **効率的に反応性のより高い状態とすることが可能とな 幼質を用いて装面処理することが可能である。さらに、** 【発明の効果】以上説明したように、本発明において

と、十分な速度で表面処理することを可能とする装面処 **理方法が提供される。さらに、本発明によると、純水を** 大量に使用することなく表面処理を行うことが可能な表 【0169】すなわち、本発明によると、環境負荷が小 純木を使用することなく装置処理を行うことができる。 さな表面処理方法が提供される。また、本発明による 面処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

[図1] H2O2からH2OOを気相で生成する経路とエ ネルギーとの関係を示すグラフ 【図2】 H2O2からH2OOを気相で生成する際のH2O

【図3】H2O2からH2OOを気相で生成する際のH2O 分子の構造変化を示す図。

【図4】 H2O2からH2OOを気机で生成する際のH2O 分子の構造変化を示す図。

【図5】 H2O2からH2OOを気机で生成する際のH2O 分子の構造変化を示す図。

分子の構造変化を示す図。

【図6】 H2O2からH2OOを気和で生成する際のH2O の子の報道後代を示す図。

【図7】H2O2からH2OOを液相で生成する経路とエ

ネルギーとの関係を示すグラフ。

【図8】 H2O分子が関与しない反応に伴うH2O2分子 の構造変化を示す図。

[図9] 1分子のH2Oが関与する反応に伴うH2O2分 子の構造変化を示す図。 【図10】本発明の一実施形態に係る装面処理方法を暖 格的に示す図。 【図11】本発明の一実施形態に係る表面処理方法を概 格的に示す図。

【図12】本発明の一次施形態に係る表面処理システム

を戦略的に示す図。 【作号の説明】

: 2…収納容器 ; 3…処理 1…半導体処理装置

8…扇 : 9…処理容器 : 10…被置台 : 7…接続手段

; 5, 6…ゲートバルブ

4…ロードロック室

2…シャワーヘッド : 13…ガス供給手段 1…从板

16,24…排気年段 ; 17…懶送手段 14, 20, 23, 28, 31…ベルブ 2,30…排公口 一學動手段

: 21, 29...74NB 19…ガス供給手段 25…カセット 27, 32…開口 ; 35…有 36… 金属汚染物 : 37…パーティクル 26…保持手段 ;

(81)

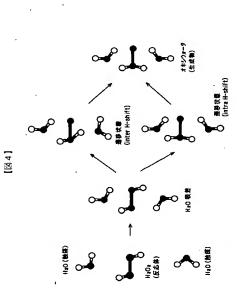
[図]

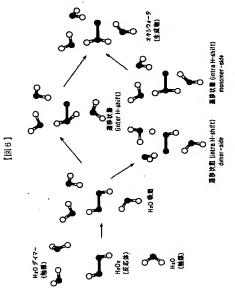
inter: HzOz-HzO 分子四水素砂砂 intra: HzOz 分子內水素砂砂 MP2/aug-cc-pVDZ HeOe + aHeO (HzO) n 设集 20-7

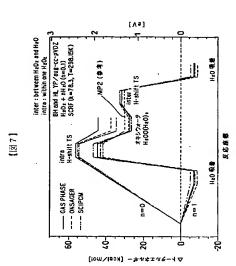
(反応体)

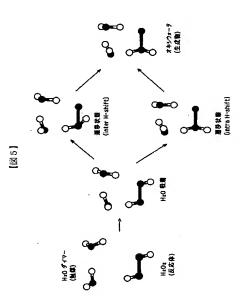
[<u>x</u>3]

Gater H-shift) HeO (強額)



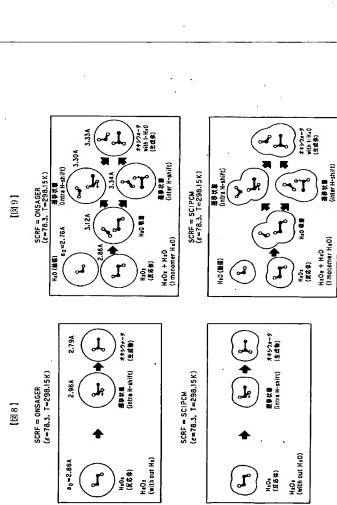


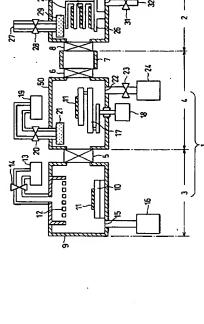




[[[[]

ع ملہ و





[闰12]

